



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113636932 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(21) 申请号 202110973767.2

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2015.06.18

C07C 67/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 69/44 (2006.01)

62/016,311 2014.06.24 US

(62) 分案原申请数据

201580032238.5 2015.06.18

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 G · J · 弗里赛克 A · S · 梅尔诺乌

F · A · 多纳特 E · D · 道格斯

J · L · 毛雷尔 R · J · 瓦霍维奇

J · L · 特朗布尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐一琨

权利要求书2页 说明书10页

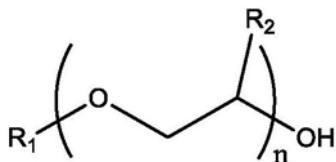
(54) 发明名称

用于制造低VOC聚结助剂的方法

(57) 摘要

一种方法，其包含在磷酸存在下，使单或二羧酸和/或酸酐与二醇醚反应，以产生具有低色度和低VOC含量的二醇醚酯产物。

1. 一种用于制备二醇醚酯的方法,所述方法包含在足以产生包含二醇醚酯产物和水的反应产物混合物的反应条件下,在催化量的磷酸存在下,在反应区中使单或二羧酸和/或酸酐与二醇醚接触,所述二醇醚具有下式:



其中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是H、甲基或乙基,且n=1到4,

其中所述水在所述反应区中至少部分蒸发,且传送到大体上将所述水从所述方法中去除的分离区中,其中所述方法是在除作为共沸物的组份离开外,基本上无二醇醚离开所述分离区的温度和压力条件下操作,其中所述分离区顶部的温度至多是所述共沸物的沸点,且其中所述共沸物是由水和所述二醇醚形成。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述分离区中的最高温度小于所述纯二醇醚的沸点。

3. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含中和/提取步骤,其中使所述反应产物混合物与碱性物质接触,以产生包含有机相和水相的中和产物混合物,所述中和产物混合物包含二醇醚酯产物和至少一种盐,且其中所述接触是在足以将所述至少一种盐提取到所述水相中的条件下进行。

4. 根据权利要求3所述的方法,其进一步包含允许相分离,随后回收所述中和产物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其进一步包含在低于大气压的压力下加热所述中和产物,以去除水和低沸点有机物,从而产生纯化产物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其进一步包含过滤所述纯化产物,以产生包含所述二醇醚酯产物的最终产物。

7. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在所述反应的过程中,二醇醚与羧酸或酐的羰基部分的摩尔比是1.05到1.25。

8. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述纯化和/或最终产物的色度小于25APHA。

9. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中如通过EPA方法24所测定,所述纯化和/或最终产物的VOC含量小于1重量%。

10. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中如2004/42/EC装饰涂料的溶剂指令(Solvents Directive for Decorative Paints)中所定义来测量,所述产物在760mmHg下沸点大于250°C。

11. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述二醇醚包含DPnB,且所述酯包含DPnB己二酸酯。

12. 根据前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述分离区包含蒸馏塔,且使用包括控制所述蒸馏塔顶部温度的方法控制方案来操作所述蒸馏塔。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二醇醚是二丙二醇正丁醚(DPnB),且所述羧酸是己二酸,所述方法进一步包含:

(a) 使所述反应产物混合物与NaOH、和任选地提取助剂、优选地异丙醇接触,

以产生包含有机相和水相的中和产物混合物，所述中和产物混合物包含DPnB己二酸酯产物和至少一种盐，且其中所述接触是在足以将所述至少一种盐提取到所述水相中的条件下进行，

- (b) 使所述有机相和所述水相分离，随后回收所述有机相，
- (c) 通过在真空下使用加热、任选地使用惰性气体汽提来去除残余水、DPnB和较轻，即相较于所述产物具有更低沸点的有机物，从而纯化所述有机相，
- (d) 任选地，从所述产物中过滤残余固体。

## 用于制造低VOC聚结助剂的方法

[0001] 本申请是申请日为2015年6月18日、申请号为201580032238.5、发明名称为“用于制造低VOC聚结助剂的方法”的中国专利申请的分案申请。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及用于制备低VOC二醇醚酯的方法。

[0003] 将聚结助剂添加到水性涂料(即,乳胶涂料)中以使得当水从系统中蒸发时,形成连续聚合物或黏结剂膜。在不添加这些聚结助剂的情况下,乳胶聚合物球体不大可能软化且变形,而这对于成膜是必需的。因此,聚合物无法充当用于涂料中颜料的黏结剂,且可能不会出现对基板(例如,内壁或外壁)的粘着。多年来,聚结助剂是挥发性溶剂,诸如2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯,其可以商标名TEXANOL从伊士曼(Eastman)购得。

[0004] 挥发性有机化合物(VOC)排放有助于形成臭氧,即烟雾的一种主要成分。在美国,由环境保护局(EPA)确立且在国家层面上推行的VOC规章规定了涂料和其他产品中的挥发性溶剂的最大浓度。在欧洲,由2004/42/EC装饰涂料的溶剂指令(Solvents Directive for Decorative Paints)来定义VOC限值。水是水性涂料的挥发性组份,但从VOC规章中将其免除,因为其不会促成烟雾产生。VOC规章变得越来越严格以至于为了符合所述条例,现在需要不含或含有极低VOC含量的聚结助剂。

[0005] 目前在美国由EPA方法24《确定挥发性物质含量、水含量、密度、体积固体份和表面涂层的重量固体份(Determination of Volatile Matter Content, Water Content, Density, Volume Solids, and Weight Solids of Surface Coatings)》来确定涂料或物质的VOC含量,其并入数种来自美国测试与材料协会(ASTM)的测试方法。在110°C下使用烘炉确定挥发性物质含量。除水、丙酮和少数其他免除化合物外,一小时后在此烘炉中蒸发的任何物质都视为VOC。通过此测试,TEXANOL归类为100% VOC。VOC含量表示为VOC(克)/调配物(升)。就纯、完全挥发性物质来说,其VOC含量等于其在25°C下的密度。在测试中,十二醇酯具有100%挥发性,且具有约948g/L的VOC含量。对于在测试条件下具有部分挥发性的物质,只将挥发性部分视为VOC。

[0006] 在欧盟,将在760mmHg下具有低于250°C沸点的物质视为VOC。新的规章将对VOC免除要求大于280°C的标准沸点。

[0007] US 2012/0258249和US 2012/0259049传授不同二醇醚酯分别作为零VOC聚结助剂和净化溶剂的用途。这些专利申请案中描述了数种制备方法。这些方法中的一种是费歇尔酯化反应(Fischer esterification reaction),其中在催化量的强酸(例如,浓硫酸)和夹带剂溶剂(即,庚烷、甲苯等)的存在下加热化学计量过量的含有羟基的反应物(例如,醇或二醇醚)和羧酸以产生所要酯。通过共沸蒸馏移除副产物水。此合成的实例可发现于Brewster、VanderWerf和McEwen的《有机化学单元化实验(Unitized Experiments in Organic Chemistry)》(第3版),第101-105页(1970)中。另一种制备方法使用酸氯化物(或二氯化物)代替羧酸作为反应物。在此情况下,氯化氢气体代替水在反应期间排出。通过向反应混合物中添加三级胺或借助于水洗器来截留氯化氢(《有机合成(Organic Syntheses)

(第3合订本)》，第142页(1955))。另一种制备方法，如RD1987276098A中所揭示，包括在诸如钛酸四异丙酯的合适催化剂存在下，用二醇醚对所要酸的烷基酯进行酯基转移。再另一种酯化方法在夹带剂存在下使用酸酐作为反应物并且将水共沸去除。后面这种方法通常旨在制造二酯；参见例如，CA 2,356,469。

[0008] 前述方法通常产生具有非所要气味和色度的反应混合物。分解反应物中的一种通常会产生颜色。可通过蒸馏纯化挥发性酯。但是，那些挥发性低的难以充分纯化以获得相对无气味和颜色的产物。可使用繁琐的活性炭处理来改善相对非挥发性产物的颜色和气味。出于去除颜色和气味的目的，考虑到一些二醇醚酯或二酯的高沸点，其通常超过450°C，按工业规模对一些二醇醚酯或二酯，诸如双-二丙二醇正丁醚己二酸酯(DPnB己二酸酯)进行蒸馏将极其困难。WO 2010/079018传授当没有预先处理醇反应物以去除诱发颜色的杂质时，产生有色酯化产品。

[0009] 以下文献中描述用于制备二醇醚酯的其他方法。EP 0711747 B1传授硫酸和对甲苯磺酸催化剂通过直接酯化，即费歇尔反应在二醇醚乙酸酯的合成中产生颜色问题。回收产品且通过蒸馏纯化。CA 2,746,599揭示一种直接酯化方法，其在路易斯酸(Lewis acid)或布忍司特酸(Bronsted acid)催化剂存在下，在较广反应温度范围(160到270°C)内使用羧酸和二甲酸、C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>醇、伸烷基二醇单醚和聚伸烷基乙二醇单醚反应物，且需要超出化学计算量30%的最小醇浓度。所述专利传授较高温度增加有色副产品的形成。

[0010] Aranda等人在《催化通讯(Catal.Lett.)》(2008) 122:20-25中描述了不同酸作为针对脂肪酸，诸如棕榈油，用于制造生物柴油的酯基转移催化剂的用途。甲磺酸和硫酸是最佳催化剂，而三氯乙酸和磷酸则表现不佳。

[0011] 需要有一种用于制备低VOC含量二醇醚酯的改善方法，其将允许产生高产量的所要产品，且不需要进一步处理，诸如活性炭处理以去除颜色和非所要气味。

## 发明内容

[0012] 本发明的方法是这种方法：其包含在足以产生包含二醇醚酯产物和水的反应产物混合物的反应条件下，在催化量的磷酸存在下，在反应区中使单或二羧酸和/或酸酐与二醇醚接触，其中水在反应区中至少部分蒸发，且经传送到大体上将水从方法中去除的分离区中，且其中在除作为共沸物的组份离开外，大体上无二醇醚离开分离区的温度和压力条件下操作方法。

[0013] 出人意料地，如通过US EPA方法24或EU 2004/42/EC溶剂指令(Solvents Directive)所测定，所述方法可制备具有低、或接近零VOC含量的二醇醚酯溶剂，且可产生具有低色阶的所述溶剂。

## 具体实施方式

[0014] 本发明的方法使用羧酸或酐、二醇醚和磷酸催化剂。

[0015] 如本文所用，“一种(a/an)”、“所述”、“至少一种”和“一或多种”可互换使用。术语“包含”、“包括”和其变体在这些术语出现在说明书和权利要求书中时不具有限制意义。因此，举例来说，包括“一种”疏水性聚合物粒子的含水组合物可解释为意指组合物包括“一或多种”疏水性聚合物粒子。

[0016] 此外在本文中,通过端点对数值范围进行的叙述包括所述范围内所包含的所有数字(例如,1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。出于本发明的目的,应理解,与本领域的普通技术人员将理解的一致,数值范围意图包括和支持所述范围内所包括的所有可能的子范围。举例来说,在1到100范围内意图表达1.01到100、1到99.99、1.01到99.99、40到60、1到55等。

[0017] 此外在本文中,对数值范围和/或数值的叙述,包括权利要求书中的此类叙述,可理解为包括术语“约”。在此类情况下,术语“约”是指与本文所述的数值范围和/或数值大体上相同的数值范围和/或数值。

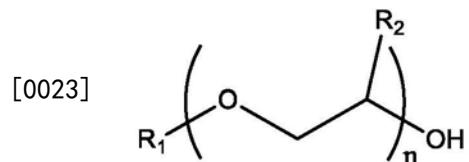
[0018] 除非相反陈述或上下文暗示,否则所有份数和百分比都是按重量计,且所有测试方法都是本申请申请日期的现行方法。出于美国专利实践的目的,任何所参考的专利、专利申请案或公开案的内容皆以全文引用的方式并入(或其等效美国版本如此以引用的方式并入),尤其在本领域中的定义(在不会与本发明特定提供的任何定义不一致的程度上)和常识的揭示方面。

[0019] 出于本发明的目的,术语“低沸点”是指沸点低于相关二醇醚酯的沸点的物质。

[0020] 出于本发明的目的,术语“反应系统”是指反应器或多个反应器。如果使用多个反应器,那么优选地将其串联。

[0021] 羧酸或酐是脂肪族基团且含有2到10个、优选地2到7个碳原子,和或者可以酐基团形式存在的至少1个、优选地不超过2个羧基基团。优选的是单或二甲酸。酸或酐的实例包括:乙酰丙酸、异戊酸、戊酸、己酸、辛酸、己二酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、环己烷二羧酸、顺丁烯二酸酐、壬二酸、癸二酸、经取代的顺丁烯二酸和反丁烯二酸,诸如柠檬酸、氯代丁烯二酸、甲基反丁烯二酸,和经取代的丁二酸,诸如衣康酸。有可能使用酸混合物、酐混合物或呈任何组合形式的各自混合物。也有可能使用不完整酐。

[0022] 所用二醇醚由以下式I表示:



[0024] 其中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是H、甲基或乙基,且n=1到4。在本发明的一个实施例中,R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。合适二醇醚的实例包括乙二醇正丁醚、乙二醇正己醚、二乙二醇苯醚、三丙二醇甲醚、二丙二醇苯醚、三丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、二丙二醇正丙醚、二乙二醇正丁醚、二乙二醇正己醚、丁二醇乙醚、丁二醇丙醚、丁二醇己醚和二丁二醇甲醚。可使用二醇醚的混合物。在本发明的一个实施例中,在反应的过程中,系统中二醇醚与羧酸或酐的羧基部分的摩尔比是1.05到1.25。

[0025] 磷酸为广泛市售的。以催化量使用磷酸。有利地,按羧酸或酐的摩尔计,磷酸量为约2到约10摩尔%、优选地4到8摩尔%。在本发明的一个实施例中,以水溶液形式使用磷酸。溶液的磷酸含量并非特别关键。在本发明的一个实施例中,以85%磷酸水溶液形式供应磷酸。

[0026] 本发明是一种用于制备羧酸酯的方法,其通过在包含至少一个反应器的反应系统中,使羧酸或羧酸酐或其混合物与二醇醚反应,在分离区中馏出水作为二醇醚-水共沸物且

反应液体产生蒸汽，随后使蒸汽至少部分冷凝，且至少部分冷凝物以回流形式返回到分离区和/或反应系统中。

[0027] 所述方法是一种酯化方法，其在一组反应和方法条件下进行操作，所述条件使得在直接酯化方法(即，费歇尔反应(Fischer reaction))中，在相对较短反应时间内产生高产量且相对无色度和非所要气味的二醇醚酯产物。在本发明的一个实施例中，分离区包含蒸馏塔，且使用包括控制蒸馏塔顶部温度的方法控制方案来操作蒸馏塔。

[0028] 在本发明的一个实施例中，在配备有蒸馏塔的反应器中进行所述方法。蒸馏塔可与反应器分开，或优选地，蒸馏塔安装在反应器上。蒸馏塔有利地配备有或连接到冷凝器上。随着反应性蒸馏的进行，反应的副产物水与二醇醚形成共沸物。有利地，在大体上只有共沸物离开塔顶的温度、压力和回流比条件下操作反应器和蒸馏塔。以此方式，除作为共沸物的组份离开外，基本上无二醇醚反应物离开蒸馏塔。水蒸汽作为共沸物的组份从反应器中去除。使蒸汽冷凝，且部分冷凝物以回流形式返回到蒸馏塔中。通过冷凝物的温度来确定且通过系统的能量平衡要求来确定返回的冷凝物的量。在本发明的一个实施例中，通过观测蒸馏塔顶部的温度来控制蒸馏塔的操作。正如本领域的普通技术人员所知，也可在蒸馏塔中的其他点观测温度。在本发明的一个实施例中，分离区中的最高温度小于纯二醇醚的沸点。在本发明的一个实施例中，在氧气相当缺乏时进行所述方法。

[0029] 在本发明的一个实施例中，系统中的温度和压力条件是使反应混合物的温度低于其沸点的条件。方法有利地使用170到210°C的反应温度，即，反应区中液体的平均温度有利地在此范围内。正如本领域的普通技术人员所知，反应压力与反应温度和反应完成的程度有关。在本发明的各种实施例中，反应压力可为10到2500mmHg绝对压力(1.3kPa到333kPa)或50mmHg(6.7kPa)到760mmHg绝对压力(101kPa)。

[0030] 在本发明的一个实施例中，随着反应进行，副产物水经由蒸馏塔去除，且所要产物浓缩在反应器中。可通过跟踪所产生的水的量，或通过本领域的普通技术人员已知的其他方法来观测反应完成的程度。

[0031] 当方法分批进行时，可以任何合适顺序，例如同时或以其他方式，将起始物质和催化剂引入到反应器中。可在方法中的任何合适点，以纯净形式或以溶液形式、优选地以水溶液或起始物质之一的形式引入催化剂。

[0032] 就连续方法而论，起始物质和催化剂的物料流注入到反应器中或，当使用反应器级联时，优选地注入到级联的第一反应器中。通过反应器的容积和起始物质的流动速率来确定反应器或个别反应器中的滞留时间。

[0033] 可在如本领域的普通技术人员所熟知的任何合适设备中使用任何合适建构物质来进行反应。

[0034] 在本发明的一个实施例中，在反应的结尾，有利地中和反应产物混合物，提取所得一或多种盐，且回收产物。在本发明的一个实施例中，在反应的结尾，在足以中和反应产物混合物中任何酸的主要部分的条件下，使碱性物质与反应产物混合物接触，由此形成包含二醇醚酯产物和至少一种盐的中和产物混合物。举例来说，可使用碱性物质中和催化剂和残余羧酸。在本发明的一个实施例中，中和所有催化剂，即，至少用碱性物质分子的某一部分替换磷酸催化剂的第一个氢原子，且中和任何残余未反应羧酸的至少一部分。在本发明的一个实施例中，在反应的结尾，在中和之前和/或在中和期间，至少部分冷却反应产物混

合物。

[0035] 有利地以足以中和酸催化剂的量使用碱性物质。可由本领域的普通技术人员轻易地确定所需要的碱性物质的量。碱性物质的实例包括：烷氧化二醇醚；碱金属和碱土金属化合物，诸如NaOH、MgOH、CaOH、KOH、碳酸钠和碳酸氢钠；碱性固体，诸如碱性氧化铝和碱性离子交换树脂；等。可以溶液形式，例如水溶液形式添加可溶性碱性物质。可使用碱性物质的混合物。相信不受任何理论限制，在分离残余二醇醚前中和反应产物混合物有助于制造低色度产物。

[0036] 在本发明的一个实施例中，方法进一步包含提取一或多种在中和期间所形成的盐。有利地通过使盐转移到当将碱性物质引入到反应产物混合物中时所形成的多相混合物的水相中来完成此提取。出于将由中和步骤产生的盐从混合物中分离的目的，进行提取步骤。提取步骤可有助于将颜色从产物中去除。提取任选地可包括将其他溶剂，例如水和/或提取助剂添加到反应产物混合物和/或中和粗产物混合物中，以促进盐的提取。

[0037] 任选的提取助剂是发挥至少一种以下作用的水溶性物质：分解潜在乳剂；改善含水和有机层的分离；和/或使盐提取到水相中得到改善。可由本领域的普通技术人员轻易地确定可使用的提取助剂的量。在本发明的一个实施例中，每100重量份中和产物混合物使用0.1到10重量份提取助剂。合适提取助剂的实例包括水可互溶有机物质：诸如酮，诸如丙酮；和烷醇，诸如异丙醇和正丙醇。可使用提取助剂的混合物。

[0038] 可同时或相继进行中和和提取。如果通过首先进行中和且随后进行提取来相继进行，那么如本领域的普通技术人员将认识到，可能在中和期间将出现部分提取。因此，不论从中和开始到中和完成后是否添加提取助剂，在某种程度上中和和提取同时出现。出于本发明的目的，术语“同时”当与反应产物的中和反应和提取结合使用时，意指在某些时候提取和中和反应二者同时出现。如本领域的普通技术人员将认识到，在中和反应开始时，将会出现极少到不出现提取。随着中和粗产物混合物中更多盐变得可用，提取速率将得到提高。因此，如本领域的普通技术人员所熟知，作为一种实用物质，一旦通过中和形成盐，即有可能出现部分提取。在本发明的一个实施例中，方法进一步包含中和/提取步骤，其中使反应产物混合物与碱性物质接触，以产生包含有机相和水相的中和产物混合物，中和产物混合物包含二醇醚酯产物和至少一种盐，且其中在足以将至少一种盐提取到水相中的条件下进行接触。

[0039] 在本发明的各种实施例中，方法包含将水和任选地提取助剂添加到反应产物混合物和/或中和产物混合物中，以提取在中和期间所形成的（一或多种）盐，且允许相分离，随后回收包含中和产物的有机相。可通过从其他相中分离有机相或水相来完成有机相的回收。举例来说，可从水相中倾析有机相，以获得粗产物。保留有机相以进行进一步处理。可丢弃含盐水相，或可根据本领域的普通技术人员所熟知的方法进行处理以回收其内含物。

[0040] 使用本领域的普通技术人员已知的方法来处理含产物有机相以回收产物。举例来说，可通过任何合适方法，包括例如蒸馏和/或用诸如氮气的惰性气体进行真空汽提来将水、二醇醚和低沸点有机物从有机相中去除，以产生纯化产物。有利地，最大汽提温度优选地低于170°C，以使发色体的形成降到最低。在本发明的一个实施例中，真空汽提不含盐的粗产物，随后蒸馏。取决于所产生的产物，可由本领域的普通技术人员轻易地确定所使用的条件。

[0041] 在本发明的一个实施例中，在不需要在塔顶回收产物的最终蒸馏步骤的情况下，汽提有机相来去除水和低沸点有机物，以产生低VOC含量、低色度二醇醚酯产物。这是出人意料的，因为通常将预计需要通过蒸馏回收塔顶产物，以获得此类低色度产物。因此，在本发明的一个实施例中，进行所述方法以使产物作为底部残留物产物进行回收。

[0042] 在本发明的一个实施例中，在汽提后使用另一过滤步骤，以从液相中去除固态盐。正如本领域的普通技术人员所知，此过滤步骤可视需要在所述方法中的不同点处进行。在一些情况下，正如本领域的普通技术人员所知，也有可能避免固态盐的形成，且在此情况下不需要过滤。

[0043] 在本发明的一个特别优选的实施例中，所述方法是用于制造DPnB己二酸酯的方法。此实施例包括以下步骤：

[0044] (1) 在催化量的磷酸存在下，使二丙二醇正丁醚(DPnB)与己二酸反应，且通过共沸蒸馏去除副产物水。为了使在反应步骤期间的颜色形成降到最低，系统中的温度和压力条件是使反应混合物的温度低于其沸点的条件。

[0045] (2) 将反应产物混合物冷却到80°C或更低。

[0046] (3) 通过将含水氢氧化钠或其他合适碱添加到反应产物混合物中来中和磷酸催化剂，以形成包含盐的中和产物混合物。

[0047] (4) 当使用NaOH或其他含钠碱来中和时，用水和异丙醇的组合从中和反应混合物中提取诸如磷酸钠的盐，由此去除盐，包括有机副产品的盐。在本发明的一个实施例中，按反应结尾反应物质量计，所用异丙醇的量为约1重量%。

[0048] (5) 使形成于步骤(3)和/或(4)中的有机相和水相分离，且回收有机相。

[0049] (6) 纯化有机相。此包括在真空下使用加热，使用惰性气体汽提，例如使用氮气来去除残余水、DPnB和较轻，即相较于产物酯具有更低沸点的有机物。最大汽提温度优选地低于170°C，以使发色体的形成降到最低。

[0050] (7) 任选地，从所要产物中过滤残余固体。

[0051] 在本发明的一个实施例中，遵循其中二醇醚是二丙二醇正丁醚(DPnB)且羧酸是己二酸的反应，方法进一步包含：

[0052] (a) 使反应产物混合物与NaOH、和任选地提取助剂、优选地异丙醇接触，以产生包含有机相和水相的中和产物混合物，中和产物混合物包含DPnB己二酸酯产物和至少一种盐，且其中在足以将至少一种盐提取到水相中的条件下进行接触，

[0053] (b) 使有机相和水相分离，随后回收有机相，

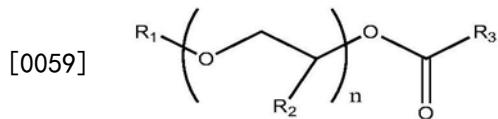
[0054] (c) 通过在真空下使用加热、任选地使用惰性气体汽提来去除残余水、DPnB和较轻，即相较于产物DPnB己二酸酯具有更低沸点的有机物，从而纯化有机相，

[0055] (d) 任选地，从产物中过滤残余固体。

[0056] 特定条件和步骤顺序的一些方面对于从进料中获得具有良好产率的无色物质来说是至关重要的。举例来说，偏离步骤(1)中所提及的温度/压力条件导致DPnB的过度损失和产物中颜色的形成。在中和前进行步骤(5)也可导致物质中颜色的形成。在不存在提取步骤(4)的情况下，最终产物可含有其他中间副产品，特别是己二酸的单酯和含烯烃化合物。此可导致所生产物的额外挥发性，即VOC含量，且削弱其作为低VOC含量聚结助剂的功效。

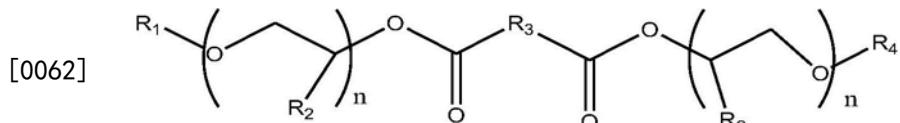
[0057] 通过式II和III描述所述方法的二醇醚酯产物。

[0058] 式II



[0060] 其中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢、甲基或乙基,R<sub>3</sub>是C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>烷基或4-氧化戊酰基,且n=1到4。通过此式所描述的二醇醚酯的一些实例包括乙二醇正丁醚异戊酸酯、二乙二醇苯醚戊酸酯、三丙二醇甲醚辛酸酯、二丙二醇正丁醚己酸酯、二丙二醇苯醚乙酰丙酸酯和三丙二醇正丁醚异戊酸酯。

[0061] 式III



[0063] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>独立地是氢、甲基或乙基,n=1到4,且R<sub>3</sub>是含有0到5个碳原子的碳链,且可含有双键。优选地,R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基。通过此式所描述的双-二醇醚酯的一些实例包括DPnB己二酸酯、双-二丙二醇正丙醚己二酸酯、双-二乙二醇正丁醚丙二酸酯、双-二乙二醇正丁醚丁二酸酯和双-二丙二醇正丁醚顺丁烯二酸酯。

[0064] 在本发明的一个实施例中,如通过EPA方法24所定义,纯化和/或最终产物含有小于1%的挥发性有机化合物。在本发明的一个实施例中,如ASTM D1209所测量,纯化和/或最终产物的色度小于25APHA。在本发明的一个实施例中,如2004/42/EC装饰涂料的溶剂指令(Solvents Directive for Decorative Paints)中所定义来测量,纯化和/或最终产物在760mmHg下沸点大于250℃。

[0065] 因此,本发明至少提供了以下各项:

[0066] 1.一种用于制备二醇醚酯的方法,所述方法包含在足以产生包含二醇醚酯产物和水的反应产物混合物的反应条件下,在催化量的磷酸存在下,在反应区中使单或二羧酸和/或酸酐与二醇醚接触,其中所述水在所述反应区中至少部分蒸发,且传送到大体上将所述水从所述方法中去除的分离区中,且其中所述方法是在除作为共沸物的组份离开外,基本上无二醇醚离开所述分离区的温度和压力条件下操作。

[0067] 2.根据项1所述的方法,其中所述分离区中的最高温度小于所述纯二醇醚的沸点。

[0068] 3.根据前述项中任一项所述的方法,其中所述分离区顶部的温度至少是所述共沸物的沸点。

[0069] 4.根据前述项中任一项所述的方法,其中所述共沸物是由水和所述二醇醚形成。

[0070] 5.根据前述项中任一项所述的方法,其进一步包含中和/提取步骤,其中使所述反应产物混合物与碱性物质接触,以产生包含有机相和水相的中和产物混合物,所述中和产物混合物包含二醇醚酯产物和至少一种盐,且其中所述接触是在足以将所述至少一种盐提取到所述水相中的条件下进行。

[0071] 6.根据项5所述的方法,其进一步包含允许相分离,随后回收所述中和产物。

[0072] 7.根据项6所述的方法,其进一步包含在低于大气压的压力下加热所述中和产物,以去除水和低沸点有机物,从而产生纯化产物。

[0073] 8. 根据项7所述的方法,其进一步包含过滤所述纯化产物,以产生包含所述二醇醚酯产物的最终产物。

[0074] 9. 根据前述项中任一项所述的方法,其中在所述反应的过程中,二醇醚与羧酸或酐的羧基部分的摩尔比是1.05到1.25。

[0075] 10. 根据前述项中任一项所述的方法,其中所述纯化和/或最终产物的色度小于25APHA。

[0076] 11. 根据前述项中任一项所述的方法,其中如通过EPA方法24所测定,所述纯化和/或最终产物的VOC含量小于1重量%。

[0077] 12. 根据前述项中任一项所述的方法,其中如2004/42/EC装饰涂料的溶剂指令(Solvents Directive for Decorative Paints)中所定义来测量,所述产物在760mmHg下沸点大于250°C。

[0078] 13. 根据前述项中任一项所述的方法,其中所述二醇醚包含DPnB,且所述酯包含DPnB己二酸酯。

[0079] 14. 根据前述项中任一项所述的方法,其中所述分离区包含蒸馏塔,且使用包括控制所述蒸馏塔顶部温度的方法控制方案来操作所述蒸馏塔。

[0080] 15. 根据项1所述的方法,其中所述二醇醚是二丙二醇正丁醚(DPnB),且所述羧酸是己二酸,所述方法进一步包含:

[0081] (a) 使所述反应产物混合物与NaOH、和任选地提取助剂、优选地异丙醇接触,以产生包含有机相和水相的中和产物混合物,所述中和产物混合物包含DPnB己二酸酯产物和至少一种盐,且其中所述接触是在足以将所述至少一种盐提取到所述水相中的条件下进行,

[0082] (b) 使所述有机相和所述水相分离,随后回收所述有机相,

[0083] (c) 通过在真空下使用加热、任选地使用惰性气体汽提来去除残余水、DPnB和较轻,即相较于所述产物具有更低沸点的有机物,从而纯化所述有机相,

[0084] (d) 任选地,从所述产物中过滤残余固体。

[0085] 本发明的特定实施例

[0086] 提供以下实例以说明本发明,且不应解释为限制其范畴。除非另外指示,否则所有压力是绝对压力,而非标准规格。

[0087] 实例1: 制造DPnB己二酸酯

[0088] 使用10加仑316不锈钢反应器,其额定为750psig (5.27MPa),配备有变速搅拌器/叶轮、氮气喷雾器、筒式过滤器和多用途管道头端。反应器主体是加套的,且追溯到反应器头部以提供使用SYLTHERM 800牌热传递流体加热和冷却的方式,所述品牌可从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)购得。反应器连接在5英尺×4英寸不锈钢、填充有5英尺Goodloe牌结构化填料的加套蒸馏塔上。蒸馏塔配备有塔顶316不锈钢、具有25平方英尺总表面积的2通道热交换器作为冷凝器,其连接到接收容器上,且连接到真空系统上。反应器的头部在相对于反应器护套的低温下操作以使降解反应降到最低。对于反应来说,反应器头部跟踪和蒸馏塔护套是在95°C的相同温度下操作。这是为了使塔顶产物中反应物的损失降到最低而选择的。使用方法控制单元来操作反应器和外围设备。

[0089] 反应步骤进行如下:使用内置搅拌器/叶轮在120rpm下使初始物质充分混合。反应器中的初始压力是约550mmHg (73kPa)。在2.5小时内通过加热油而使反应器加热到190°C,

且维持所述温度约6小时。在加热两小时且达到177°C后,将压力减小到约60mmHg (8kPa) 以便进行接下来两小时的操作。在压力降低期间,特别关注塔顶温度,其维持在或低于DPnB/水共沸物沸点。此确保蒸汽中的DPnB浓度不会超过水/DPnB共沸物的DPnB浓度。在塔顶冷凝器中,在5°C下冷凝来自蒸馏塔的蒸汽。部分冷凝物质以回流形式返回到蒸馏塔中。通过所回收的馏出物的量和通过产生塔顶馏出物的速率来监测DPnB与己二酸之间酯化反应的进行和速率。在反应步骤的结尾,当所回收的塔顶馏出物质量接近预计目标,且馏出物流动速率接近零时,反应器压力增加到760mmHg (101kPa),且反应器内含物冷却到80°C。通过分析,反应器含有91.64重量%的DPnB己二酸酯、6.71重量%的DPnB、2.90重量%的DPnB和己二酸的单酯以及0.014重量%的水(只针对有机组分和水,使用气相色谱法(GC)和卡尔费歇尔滴定法(Karl Fischer titration)分别进行分析)。使用配备有火焰电离和热导检测器的Hewlett-Packard 6890气体色谱仪和具有100样品盘的Hewlett-Packard 7673自动注射器来进行GC分析。将仪器连接到包含具有HP62070AA软件的IBM计算机的Hewlett-Packard ChemStation上。在30m×0.32mm ID×1.5μ膜Restek RTX200毛细管柱中,使用15psig (205kPa) 的恒定氦气柱压力来分析DPnB、己二酸和DPnB己二酸酯。在30m×0.25mm ID×0.25μ膜Zebron ZB-1毛细管柱中,使用1.1mL/min的恒定氦气流率来分析二丙二醇正丁醚己二酸酯单酯。注射器和检测器温度设定在300°C,且烘炉温度经程序化为100°C到290°C。

[0090] 此时,基于滴定法和预计中和要求,在反应器中将0.386kg氢氧化钠添加到混合物中,呈50%溶液(0.772kg)形式。使用内置搅拌器/叶轮在60rpm下混合所述物质。使用下式有利地完成用于中和催化剂所需NaOH的量的计算:

$$[0091] NaOH_m = (0.1256 R_m \times MAD_x) + (0.8164 \times H_3PO_{4m})$$

[0092] 其中

[0093]  $NaOH_m$ =氢氧化钠的质量(kg)

[0094]  $R_m$ =当前反应物质量(kg)

[0095]  $MAD_x$ =单-己二酸酯质量分数

[0096]  $H_3PO_{4m}$ =负载有磷酸的100%基底的质量(kg)

[0097] 通过GC的中和反应混合物的分析显示0.21%到0.43%剩余未中和单酯。

[0098] 将3.677kg水和0.28kg异丙醇(IPA)的混合物添加到反应器中,以提取大部分盐。在完成反应后,以预计剩余反应物质量的约1/100添加IPA。使用内置搅拌器/叶轮在60rpm下混合所述物质。

[0099] 使搅拌器/叶轮减缓到15rpm,使相分离,且从反应器中排出5.53kg含水盐层,其最后约0.08kg的颜色是棕色。前面含水5.45kg是无色的。最后排出滞留在加工线中的1.02kg反应混合物,且其也是无色的。

[0100] 使反应器压力减少到25mmHg绝对压力(3kPa),且使反应器加热到170°C,且随后引入氮气以汽提任何剩余微量未反应DPnB。在塔顶冷凝器中冷凝反应器流出物,且在不积聚的情况下回流到蒸馏塔中。使反应器压力升高到760mmHg,且使其温度降低到25°C。排干反应器,且通过GC所排出的物质具有104重量%的DPnB己二酸酯、0.05重量%的DPnB和0.17重量%的水的样品组成。当DPnB己二酸酯作为主要组份存在时,对于此化合物的分析来说,DPnB己二酸酯的>100%值落在±5%误差内。

[0101] 使用筒式过滤器过滤反应器内含物以去除盐，且通过GC分析过滤物质。过滤样品组成是98重量%的DPnB己二酸酯、1.2重量%的DPnB和0.25重量%的水。物质色度是10.3APHA，且VOC%是0.5。

[0102] 比较实验2：制造DPnB己二酸酯-汽提后中和（不是本发明的一个实施例）

[0103] 将以下物质馈入到实例1的反应器系统中：7.5kg己二酸、22.9kg DOWANOL<sup>TM</sup>DPnB牌二醇醚（可从陶氏化学公司购得）、0.473kg 85%磷酸（溶液）和0.25kg去离子水。所述混合物具有与实例1的初始混合物大致相同的组成，且DOWANOL<sup>TM</sup>DPnB与己二酸的摩尔比为2.25，且按己二酸计，具有8摩尔%的磷酸。将混合物加热到190°C。在加热期间，反应器压力从800mmHg降低的120mmHg（107kPa到16kPa）。将反应器保持在这些条件下持续6小时。通过产生水显示出酯化反应的进行。在蒸馏塔冷凝器中，在5°C下冷凝来自反应器的蒸汽。部分冷凝物质以回流形式返回到蒸馏塔中。蒸馏塔的塔顶温度在65到80°C范围内变化，比此压力下DPnB/水共沸物的温度高10到25°C。在此阶段的结尾所获得的反应器内含物的样品表明反应器中的物质含有91重量%的DPnB己二酸酯、13重量%的DPnB和3重量%的单酯。通过反应消耗所有己二酸。3.3kg样品的色度是27APHA，其超过最大25APHA的色度目标。使反应器压力逐渐降低到10mmHg（1.3kPa）以从反应器中去除剩余DPnB。使蒸馏塔的塔顶温度逐渐提高到122°C，其明显高于DPNB/水共沸物的沸点，且与此压力下纯DPnB的沸点更为一致。

[0104] 在这些条件下，在3小时后获得反应器内含物的样品。样品的组成是99.5%的DPnB己二酸酯、0.4重量%的DPnB和3.6重量%的单酯。样品具有深棕色色度，明显超过100APHA。如实例1中，将物质冷却到80°C，且用0.29kg氢氧化钠和12kg水处理。氢氧化钠的量与用摩尔比为2的氢氧化钠与磷酸去除大量3.3kg样品后所存在的磷酸的剩余量一致。中和后获得样品。样品的组成是97.9%的DPnB己二酸酯、0.5重量%的DPnB和3.5重量%的单酯。这些步骤并未明显改善物质的色度，所述色度明显高于100APHA。

[0105] 这两个实例说明本发明中所述程序的重要性。将反应器中的物质加热到相同温度（190°C）；然而，在实例1中，最终产物色度极小，而在比较实验2中，最终产物具有深棕色色度。在实例1中，方法包括在汽提前进行中和，而比较实例2则不会。